

Process for producing sterilizing and anti-foul fibre product

Publication number: CN1378007 (A)

Also published as:

Publication date: 2002-11-06

 CN1183287 (C)

Inventor(s): LIN YUDE [CN]

Applicant(s): LIN YUDE [CN]

Classification:

- **international:** *D06M13/325; D06M13/35; D06M15/03; D06M13/00; D06M15/01;*
(IPC1-7): D06M13/325; D06M13/35; D06M15/03

- **European:**

Application number: CN20011009549 20010330

Priority number(s): CN20011009549 20010330

Abstract of CN 1378007 (A)

The present invention relates to the production process of sterilizing and anti-foul fiber product. During the post-treatment soaking of fiber product containing natural fiber in 10-100 %, chitin or chitosan and one kind of heterocyclic amine halide or heterocyclic amine compound are added. The production process includes soaking, extrusion, drying and halogination. The process is simple and needs no special equipment and the product has excellent sterilizing and anti-foul effect.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D06M 13/325

D06M 13/35 D06M 15/03

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01109549.0

[43] 公开日 2002 年 11 月 6 日

[11] 公开号 CN 1378007A

[22] 申请日 2001.3.30 [21] 申请号 01109549.0

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 刘朝华

[71] 申请人 林宇德

地址 台湾省台北市

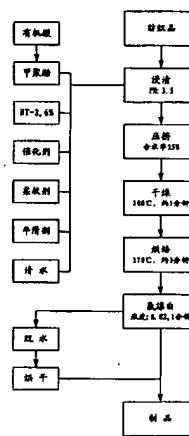
[72] 发明人 林宇德

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 7 页

[54] 发明名称 杀菌防臭纤维制品的制造方法

[57] 摘要

一种杀菌防臭纤维制品的制造方法，于含有天然纤维 10 - 100% 的纤维制品的后处理加工的浸渍过程中，添加甲壳素或甲聚醣及一种具有杂环的卤素胺化合物或其未卤化的杂环胺化合物，使其成为具有杀菌防臭的纤维制品。其制程包括浸渍、压挤、干燥/烘焙及卤素化。具有加工方便，不需要特殊的设备和加工工艺及杀菌防臭的效果优良的功效。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：它是于纤维制品的后处理加工的浸渍过程中添加甲壳素或甲聚糖及另一种具有杂环的卤素胺化合物，其制程包括：（1）浸渍；（2）压挤；（3）干燥/烘焙；（4）

5 卤素化。

2、如权利要求1所述的杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：该纤维制品包括含有天然纤维的布品或纺织品。

3、如权利要求2所述的杀菌、防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：该天然纤维包括棉、麻、醋酸纤维、羊毛、羽毛或蚕丝。

10 4、如权利要求2所述的杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：该天然纤维包括所有含有氢氧基的天然纤维。

5、如权利要求2所述的杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：该纤维制品中含有天然纤维的比例为10-100%。

15 6、如权利要求1所述的杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：该浸渍液中添加的甲壳素、甲聚糖或具有杂环的卤素胺化合物的重量比例分别为1~10%。

7、如权利要求1所述的杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：该浸渍程序所添加的具有杂环的卤素胺化合物是1，3-二甲醇基-5，5-二甲基内酰胺。

20 8、如权利要求1所述的杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：该浸渍程序中，浸渍液的PH值为2.5-5.0。

9、如权利要求1所述的杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：该干燥及烘焙温度为100-180℃。

10、如权利要求1所述的杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：25 该卤素化为氯化。

11、如权利要求1所述的杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特征在于：

该具有杂环的卤素胺化合物包括有 4 - 7 个环原子的环状结构，其中至少 3 个环原子是碳原子，1 - 3 个环原子是氮杂原子，0 - 1 个环原子是氧杂原子；该至少 3 个碳原子包括至少一个羧基；该至少 1 - 3 个氮原子的氢被羟基取代；该羟基被甲醇基或烷氧基原子团取代；该至少一个环氮原子与卤素原子键结；该环原子进一步被烷基取代；该烷基包括甲烷、乙烷或是羧基。

杀菌防臭纤维制品的制造方法

本发明是一种杀菌防臭纤维制品的制造方法，特指一种含有天然纤维10-100%的纤维制品的后处理加工的浸渍过程中，添加甲壳素或甲聚醣及一种5具有杂环的卤素胺化合物或其未卤化的杂环胺化合物，使其成为具有优良的杀菌防臭的纤维制品。

众所周知，天然纤维的布料或纺织品的后处理加工，如图9所示是树脂定型加工干燥示意图，纤维的布料或纺织品①进入浸渍溶液②中浸渍树脂，再经过干燥装置③干燥。

10 图10所示为连续干燥定型示意图，纤维的布料或纺织品①进入浸渍溶液②中浸渍，再经过干燥装置③干燥，再通过定型装置④定型，最常见的定型加工是“防皱加工”与“防水加工”。传统的后处理加工技术，是在浸渍溶液中添加乙二醛树脂、无机盐催化剂、非离子型柔软剂、硅酸盐平滑剂及柔15软剂等，经过纤维的布料或纺织品、压挤、干燥、烘焙等程序完成后处理的定型加工，使产品具有‘防皱或防水’的效能。

近年来，随着科学技术的发展和生活品质的不断提升，消费者追求日常生活环境清洁与舒适性，开始对布料及纺织品的品质和功能提出较高的要求，业界亦随消费者的需求，积极开发各种功能性及差别性产品，特别是抗菌防臭加工倍受人们的关注。

20 抗菌防臭加工的运用，起初多因战祸，欧美国家将其利用于医疗用途与军用衣料上。真正为一般民众普及使用，以日本研发的‘抗菌防臭袜’为先，远东纺织等公司也积极投入，开发出不少‘抗菌防霉纤维’，应用于各式抗

菌衬衫、内衣、裤袜、童装等产品。

关于微生物与纤维间的关系，不论是动物性纤维、植物性纤维或是合成纤维，都会因微生物的存在，而在使用中有劣化现象。微生物在纤维上繁殖，破坏纤维制品，造成纤维制品着色、变色、破损、甚至发出恶臭。纤维的劣化程度的深浅受纤维品种、加工材料、温湿度、PH值、菌类所需的营养源氧气等因素的影响；大致说来，纤维劣化的微生物不外乎细菌、真菌与放射菌类；纤维构造是影响微生物繁殖因素之一，因为不同的纤维构造创造了微生物不同的生存环境。一般说来，聚酯纤维表面平滑，较不易附着微生物；而棉、毛、醋酸纤维或蚕丝等天然纤维，则因有不规则凹凸的断面，容易保持水分，较易附着微生物。

众所周知，纤维制品因微生物所受到的损害，对人体产生的影响很大，例如：微生物直接或间接以衣物为媒介侵入人体进行繁殖而引起疾病，使得衣物丧失保护人体的功能；人体分泌及代谢的污物也能污染纤维，而发出臭味；衣物在保管期间，易繁殖霉菌，穿着后常引发皮肤疾病；特别是贴身的衣物易引起病原体及微生物滋生，其中袜子及紧身衣的恶臭与黄色球菌有关，尿布与尿素分解菌及大肠菌有关，最具代表性的香港脚，则是袜子上所依附的白癣菌所引起。

传统的抗菌加工主要是以药剂来抑制纤维制品上微生物的繁殖，同时消除微生物进行分解所产生的恶臭源，以维持卫生、清洁及舒适；而其制品主要是要保护纤维性材料，不受微生物的侵害与保护使用者。以抗菌加工而言，一般分为两种：抑制微生物繁殖的静菌作用与消灭微生物的杀菌作用，一般化学药剂的抗菌活性，指的是阻止或消灭微生物繁殖、发育所需最小药剂浓

度；抗菌剂因使用条件、环境不同，而影响其杀菌、静菌作用能力，如：污染微生物种类、污染程度、温度、PH值、活性化物质的存在作用、药剂浓度等。综观现有技术，目前还没有廉价及方便的杀菌及防臭的方法制造纤维制品。

本发明的主要目的在于提供一种杀菌防臭纤维制品的制造方法，通过在
5 纤维制品的后处理加工的浸渍液中，添加甲壳素或甲聚醣及一种具有杂环的
卤素胺化合物或其未卤化的杂环胺化合物，使其成为具有杀菌防臭纤维制
品。该处理技术是于传统的后处理工艺中，于浸渍的溶液中添加甲壳素
（CHITIN）或甲聚醣（CHITOSAN）及 NT-1 或 NT-2 成分，经过浸渍、压挤、
干燥、烘焙、卤化素等程序后，即可获得具有杀菌防臭功效的布料或纺织品。
10 于本发明的处理程序中，若于浸渍溶液中添加树脂等成分，同样具有‘防皱
及防水’的功能，与本发明的杀菌防臭效能毫不相互影响。

本发明的目的是这样实现的：一种杀菌防臭纤维制品的制造方法，其特
征在于：它是于纤维制品的后处理加工的浸渍过程中添加甲壳或甲聚醣及另
一种具有杂环的卤素胺化合物，其制程包括：（1）浸渍；（2）压挤；（3）
15 干燥/烘焙；（4）卤素化。

该纤维制品包括含有天然纤维的布品或纺织品。该天然纤维包括棉、麻、
醋酸纤维、羊毛、羽毛或蚕丝。该天然纤维包括所有含有氢氧基的天然纤维。
该纤维制品中含有天然纤维的比例为 10-100%。该浸渍液中添加的甲
壳素、甲聚醣或具有杂环的卤素胺化合物的重量比例分别为 1-10%。该
20 浸渍程序所添加的具有杂环的卤素胺化合物是 1, 3-二甲醇基-5, 5-
二甲乙内酰胺。该浸渍程序中，浸渍液的 PH 值为 2.5-5.0。该干燥及烘焙温
度为 100-180°C。该卤素化为氯化。

该具有杂环的卤素胺化合物包括有 4 - 7 个环原子的环状结构，其中至少 3 个环原子是碳原子，1 - 3 个环原子是氮杂原子，0 - 1 个环原子是氧杂原子；该至少 3 个碳原子包括至少一个羧基；该至少 1 - 3 个氮原子的氢被羟基取代；该羟基被甲醇基或烷氧基原子团取代；该至少一个环氮原子与卤素原子 5 键结；该环原子进一步被烷基取代；该烷基包括甲烷、乙烷或是羧基。

本发明的主要优点是；由于本发明的方法是通过在纤维制品的后处理加工的浸渍液中，添加甲壳素或甲聚醣及一种具有杂环的卤素胺化合物或其未 10 卤化的杂环胺化合物，使其成为具有杀菌防臭纤维制品，其不需要特殊的设备和特殊的加工工艺，具有简便及成本低廉的优点，不但可造福于消费者，更可使产业维新迈进。本发明采用积极的‘杀菌法’，在短时间内百分之百的杀菌，不让细菌有机会产生抗药性。

需要说明的是：甲壳素及甲聚醣都不溶于水，但可溶于有机酸（如醋酸、柠檬酸等）中，所以在加工处理前，必需将甲壳素或甲聚醣先溶于有机酸，并以 1：1 的重量份比例，再加 48 重量份的水量，添入于浸渍溶液中，而整体的溶液需维持其酸性，PH 值为 2.5-5.0 之间为最佳。并经浸渍、压挤、干燥、烘焙、卤化素等程序后，即可获得具有杀菌防臭功效的布料或纺织品。 15

实验证明：于本发明处理程序中，若干于浸渍溶液中仅单独使用 NT-1 或 NT-2，可以产生杀菌的功效，但必需加入甲醛或乙二醛树脂，其主要缺陷在于：

20 1、使用中其化学结构式-0-CH₂-N- 容易发生断裂，丧失杀菌及防臭的功能。

2、使用中所释放的甲醛具有毒性，对人体有害，特别具有致癌的可能。

3、使用中所释放的甲醛具有刺激性，易造成皮肤红肿、过敏。

本发明使用甲壳素或甲聚醣的有机酸溶液，再配合于 NT-1 或 NT-2 时，则不需添加甲醛或乙二醛树脂，故无上述的问题及缺点。

下面结合较佳实施例和附图进一步说明。

5 图 1 是一般天然纤维的分子结构示意图。

图 2 是本发明所使用化学药品甲聚醣的分子结构示意图。

图 3 是本发明所使用化学药品 NT-1 的分子结构示意图。

图 4 是本发明所使用化学药品 NT-2 的分子结构示意图

图 5 是本发明的天然纤维与化学药品的化学交联分子结构示意图。

10 图 6 是本发明的杀菌化合物结合于天然纤维的分子结构示意图。

图 7 是本发明的制造流程示意图。

图 8 是本发明实施例 2 的制造流程示意图。

图 9 是一般树脂加工干燥流程示意图。

图 10 是一般连续干燥定型流程示意图。

15 实施例 1

参阅图 1-图 7，本发明的杀菌防臭纤维制品的制造方法，主要是于纺织品的后处理树脂加工程序中，添加甲壳素或甲聚醣及另一种具有杂环的卤素胺化合物 (Heterocyclic N-halamine)，使其成为一具有杀菌效果的布料或纺织制品，其中：甲壳素又名机丁质，甲聚醣又名几丁聚醣或壳胺醣，通称为甲壳素，其 20 结构如图 2 所示，是由甲壳类动物或菇类植物中萃取的天然高分子物质。

参阅图 3-图 4，具有杂环的卤素胺化合物指的是包括有 4-7 个环原子的环状结构，其中至少 3 个环原子是碳原子，1-3 个环原子是氮杂原子，0-1

个环原子是氧杂原子，其中 0-2 碳原子包括一个羰基，至少 1-3 个氮原子被氨基或羟基取代，例如：甲醇基（-CH₂OH）或是烷氧基原子团（AlkoxyalkylGroup）；至少一个环氮原子与卤素原子键结。另外，环原子能够更进一步被烷基，如：甲烷、乙烷或是羰基所取代。

5 本发明的实施例中使用的是图 3、4 所示的两种化合物单甲醇基 - 5，5 - 二甲基内酰脲 (NT-1)，及 1, 3-二甲醇基 - 5，5 - 二甲基内酰脲 (1, 3-dimethyl-5, 5-dimethylhydantoin) (NT-2)。但是，不限于上述两种化合物，上述基本结构由其它取代基取代的化合物，具有同样的杀菌防臭的功效，不再重述。

10 图 5 所示为含有天然纤维的纤维制品经过本发明的甲聚醣/有机酸溶液浸渍及 NT-2 浸渍后的结构变化示意图；

图 6 所示为经过图 5 处理的纤维制品，再经过氯化漂白处理后的结构变化示意图，即是本发明的具有杀菌防臭的功效的纤维制品结构。

如图 7 所示，本发明的制造方法配合树脂定型机，采用连续式分别加工
15 处理三种成品布：100%纯棉、50%棉涤混纺 (CVC) 及 35%棉涤混纺 (T/C)，进而得到具有杀菌防臭功能的纤维制品。其制程包括：浸渍、压挤、干燥、烘焙、氯漂白。

(一) 浸渍程序是于浸渍液中泡制：

(1)、浸渍液是以甲聚醣与柠檬酸以 1:1 的重量份数的比例调合，另加
20 入 48 重量份的清水制成为甲聚醣 / 有机酸溶液，将纤维制品添入于浸渍液中，以全部的浸渍液计算约为 6%，其浸渍时间约 1 分钟较佳。其中：

(2)、NT-2 的添加，同样以浸渍液计算占 6%。

(3)、催化剂采以氯化镁 ($MgCl_2$)，其比例约 1% (以全部的浸渍液计算)。

(4)、柔软剂，其比例约 1% (以全部的浸渍液计算)。

(5)、平滑剂，其比例约 1-5% (以全部的浸渍液计算)。

(6)、其余加入清水至 100%。

5 (7)、调整 PH 值至 3.5。

(二) 压挤程序：其所压挤后的含水率应维持至 15%左右；

(三) 干燥程序：干燥的温度维持于 100℃，并停留约 1 分钟左右；其后的烘焙程序的温度维持于约 170℃，并停留约 3 分钟左右；最后，以浓度 0-0.2% 漂白水漂洗约 1 分钟，再施以脱水及烘干即完成。

10 本实施例制造的纤维制品的灭菌率为 99.999% (5Log) 至 99.9999% (6 Log)，说明具有较佳的杀菌功效。见表 1 所示。

实施例 2

如图 8 所示，本实施例是以批式生产制成具有杀菌防臭功能的 A、B 两种棉袜产品，其 A 含有 100%棉，B 含有 65%棉。其制程包括：浸渍、脱水、
15 干燥、烘焙、氯漂白等程序。

(一) 浸渍程序：于浸渍液中泡制，浸渍时间约 1 分钟较佳：

(1)、浸渍液以甲聚糖与柠檬酸以 1:1 比例调合，另加入 48 倍的清水，成为甲聚糖 / 有机酸溶液，添入于浸渍液中，以全部的浸渍液计算约为 4%。

(2)、NT-1 的添加，同样以浸渍液计算，约占 4%。

20 (3)、催化剂采以氯化镁 $MgCl_2$ ，其比例约 1% (以全部的浸渍液计算)。

(4)、柔软剂，比例约 1% (以全部的浸渍液计算)。

(5)、平滑剂，其比例约 1-5% (以全部的浸渍液计算)。

(6)、其余加入清水至 100%。

(7)、调整 PH 值为 4.0。

(二) 压挤程序：其所压挤后的含水率应维持至 20%左右；干燥程序的温度维持于约 100℃度，并停留约 1 分钟左右；

5 (三) 烘焙程序：的温度维持于约 170℃，并停留约 3 分钟左右；

(四) 氯漂白：以浓度 0-0.1% 氯漂白水漂洗约 1 分钟；

(五) 脱水及烘干：经过脱水及烘干即完成。

本实施例中使用的 NT-1 是单甲醇基 - 5，5 - 二甲基内酰脲。

本实施例制造的棉袜制品的灭菌率为 99.999% (5 Log) 至 99.9999% (6 Log)，

10 经过 50 次洗涤后，仍具有 99.99% 的灭菌率，说明具有较佳的杀菌功效。见表 2 所示。

本发明是以美国 AATCC TEST METHOD 147 方法，测试其杀菌消毒功能，由测试结果可清楚看出，本发明的杀菌纤维纺织品，其杀菌效果非常显著，确实能达到杀菌的目的；因此，本发明的方法制造的产品，具有更加安全、
15 清洁及卫生，可确保人体的健康；特别是本发明的方法制成的杀菌纤维纺织品，于长时间使用后，可浸泡于漂白水中，以置换氯离子，使其重新恢复再生的杀菌功能，对于制成的产品而言，是一重大突破及发明，尤其是其恢复再生的杀菌功能是相当简单而方便。

综上所述，本发明所的杀菌防臭纤维制品的制造方法，不仅具有产业利用价值，更为前所未有的，具有新颖性、创造性及实用性。

表1是本发明实施例1的产品的灭菌率的数据表。

甲聚醣/有机酸及 NT-2 各 6%		不同接触时间的细菌减少比例					
		5分钟		30分钟		60分钟	
棉	洗涤次	大肠杆菌	沙门氏菌	大肠杆菌	沙门氏菌	大肠杆菌	沙门氏菌
100%	10	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log	6Log
50%	10	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log	6Log
35%	10	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log	6Log
100%	20	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log	6Log
50%	20	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log	6Log
35%	20	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log	6Log

其中 5Log 指灭菌率 99.999%; 6Log 指灭菌率 99.9999%。

表2是本发明的实施例2的两种棉袜的灭菌率数据表。

甲聚醣/有机酸及 NT-1 各 4%		不同接触时间的细菌减少比例					
		5分钟		30分钟		60分钟	
棉%	洗涤次	大肠杆菌	沙门氏菌	大肠杆菌	沙门氏菌	大肠杆菌	沙门氏菌
100	10	5Log	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log
65	10	5Log	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log
100	20	5Log	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log
65	20	5Log	5Log	6Log	6Log	6Log	6Log
100	50	4Log	5Log	5Log	5Log	5Log	5Log
65	50	5Log	4Log	5Log	5Log	5Log	5Log

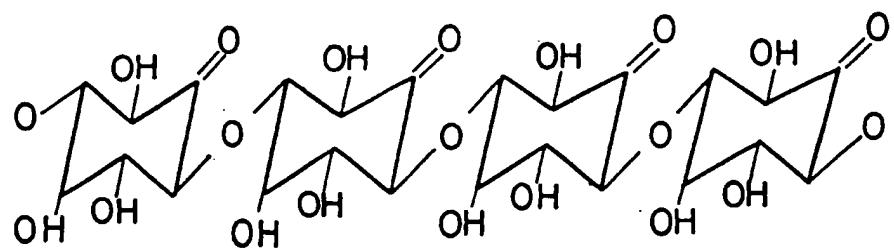


图 1

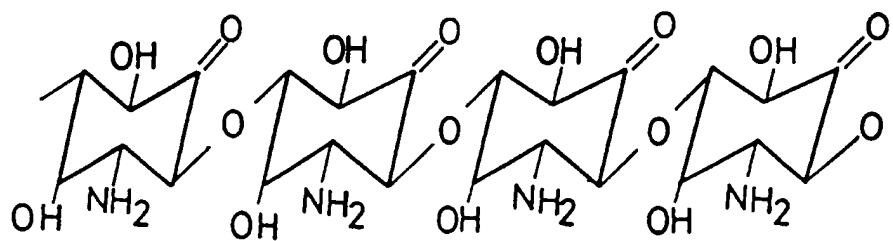


图 2

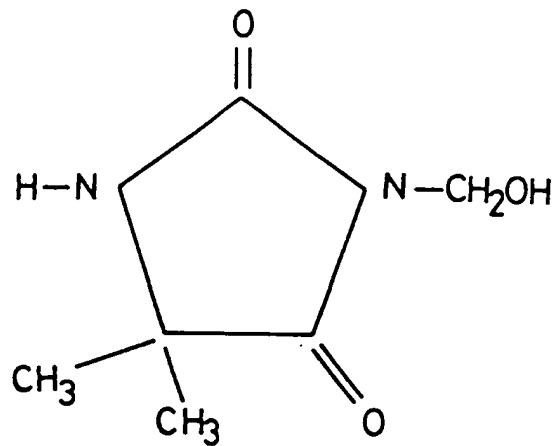


图 3

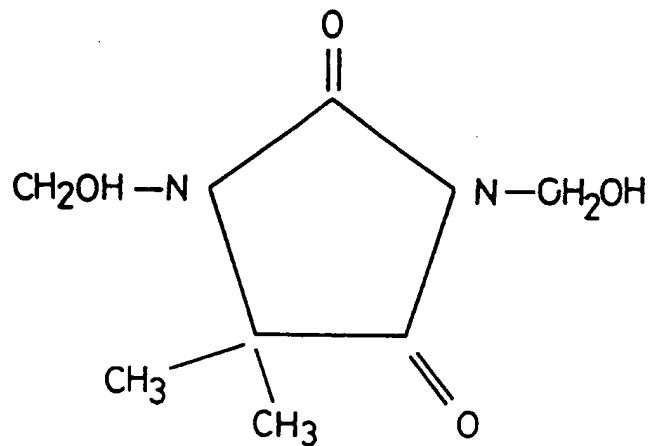


图 4

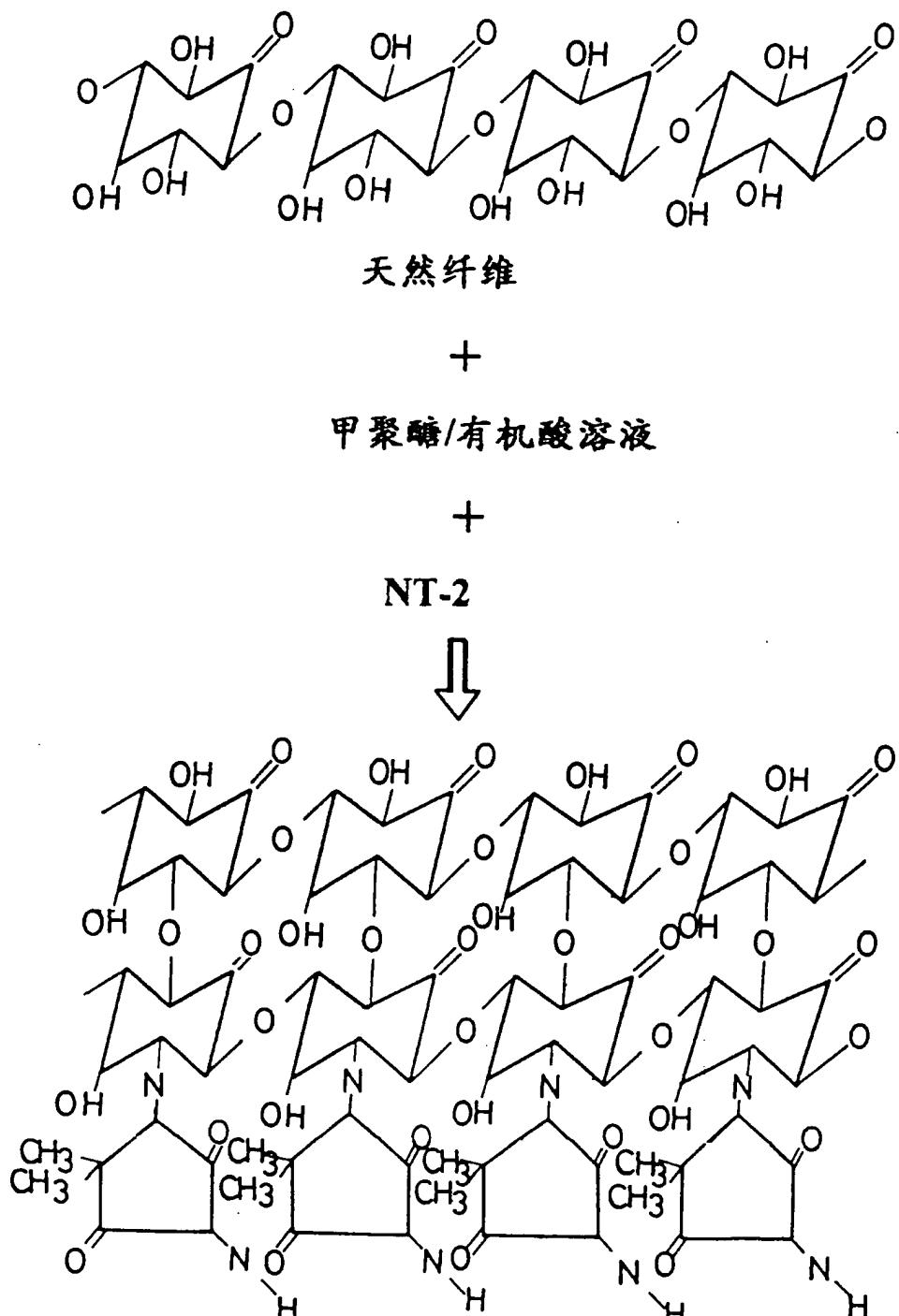
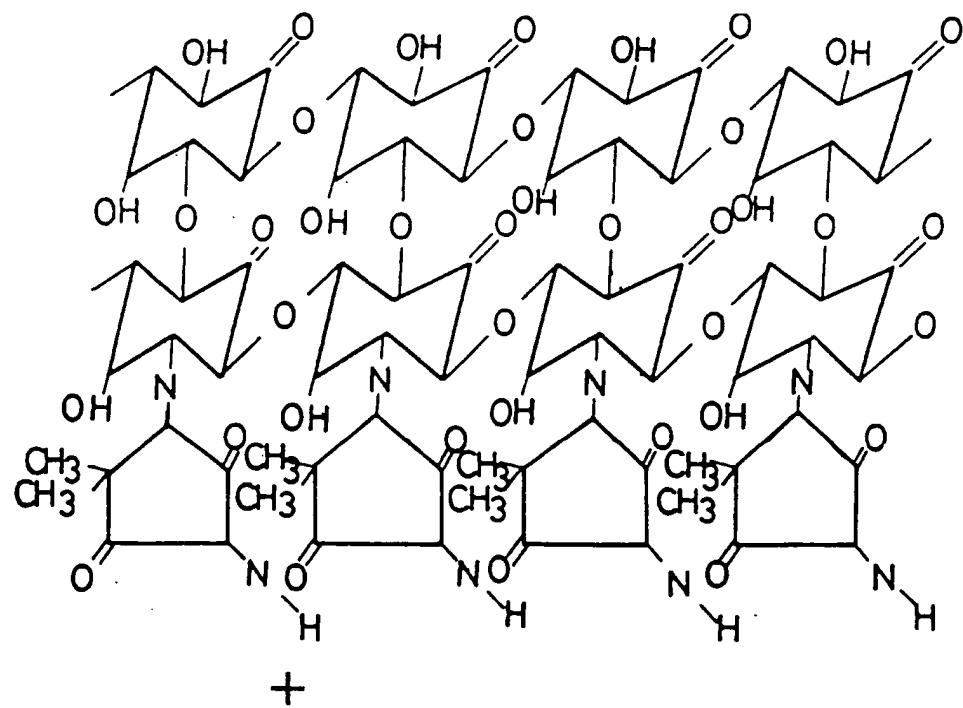


图 5



(漂白水)(氯化.N-H→N-cl)

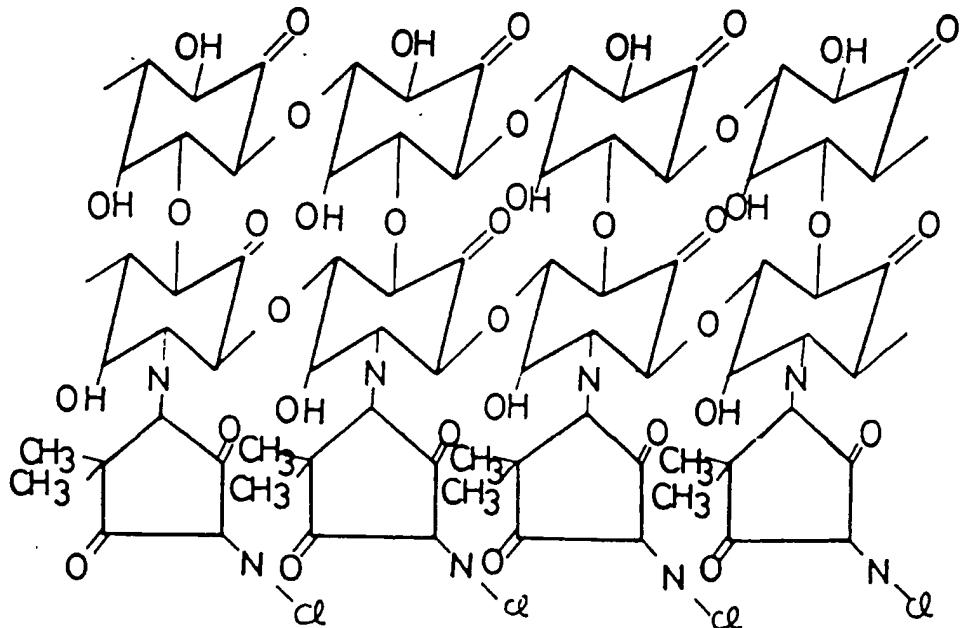
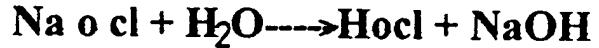


图 6

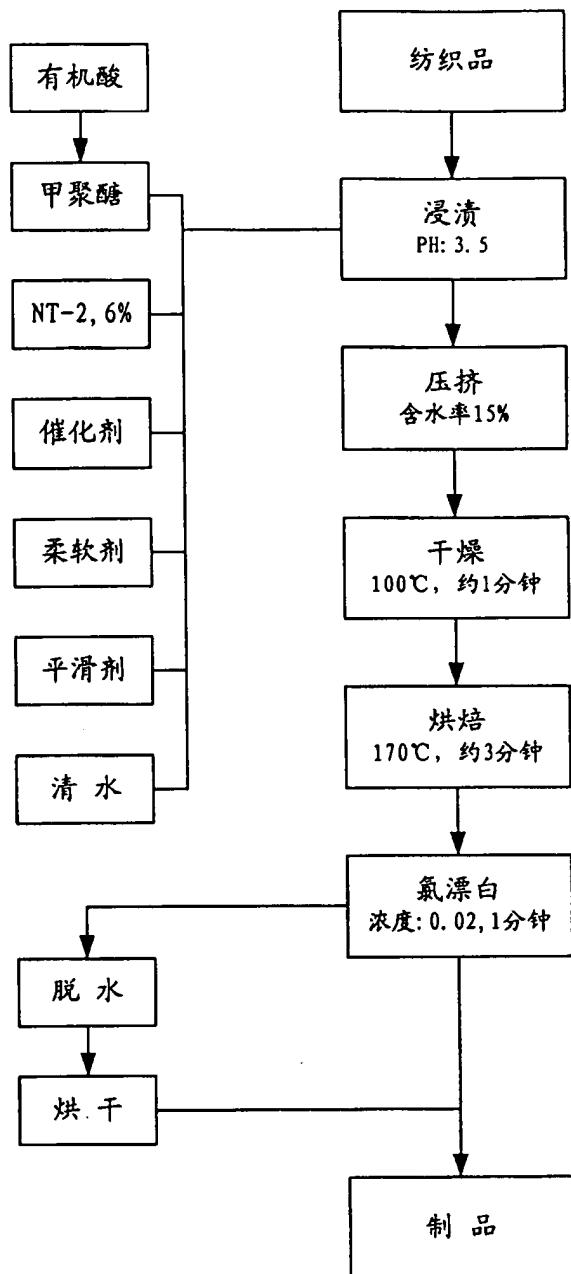


图 7

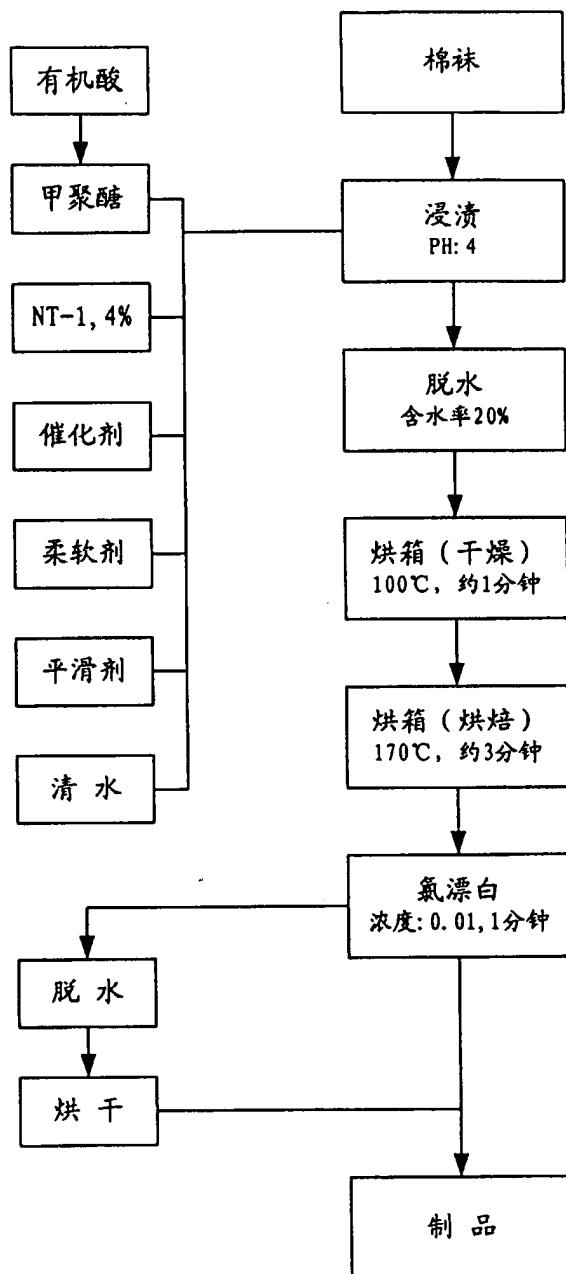


图8

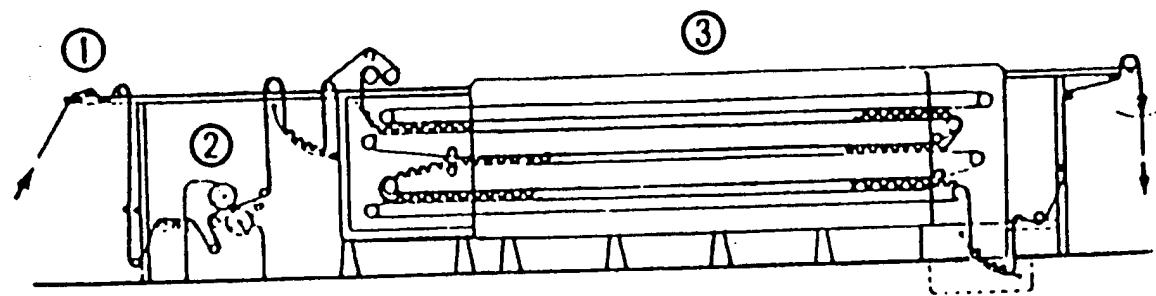


图 9

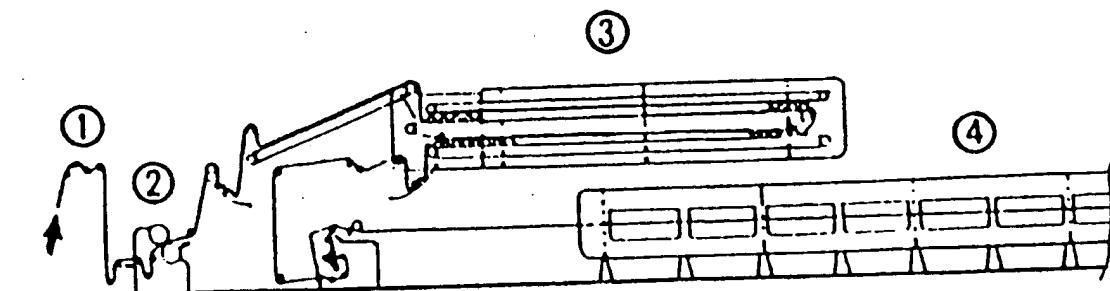


图 10